

有機微量元素分析における流路系の対策と検討

蔵本技術部門
副技術部門長

北池 秀次 (Syuji Kitaike)

1. はじめに

近年、有機微量元素分析も分析の確立と電子計算機の発展によって誰もが容易に携わることができるようになってきた。しかし、信頼のあるデータを得るには、目標とされる絶対誤差 $\pm 0.3\%$ に分析値が収まらなければならない。そのためには、試薬の特性、および操作する装置の原理を十分に理解した上で、一貫した秤量技術と常に装置の状態に注意して各部品ならびに消耗品を管理し、分析を行っていくことが重要である。

本分析で使用する試薬類には、酸化剤、還元剤、妨害成分除去剤、吸収剤などがあり、形態によって活性が異なる。筆者は、受託業務で有機微量元素分析を担当しており、安定したベースラインを引くために水吸収剤および二酸化炭素吸収剤の通気阻害について確認し、改めて流路系の対策を検討したので報告する。

2. 有機微量元素分析の吸収剤

吸収剤は、有機元素分析をはじめ、多くの分析群で重要な働きをもつ。有機元素分析はCH分析と呼ばれ、3~5mgの試料を細長い石英管中で酸素気流を通じながら高温に加熱された燃焼炉と酸化炉によって燃焼させる。気密性を保つため、ガス漏れや外部から妨害物の侵入を防ぐ構造で、石英管中の燃焼ガスは酸化銅層で完全酸化すると水および二酸化炭素となり、吸収管に固定して重量増加から水素および炭素の含量を計算している。

吸収管に充填される水吸収剤および二酸化炭素吸収剤には、プレーグル^[1]が指定した塩化カルシウム粒とソーダアスベストを組み合わせた形で伝統的に用いられてきた。当初、燃焼ガスの吸収には塩化カルシウム粒とソーダ石灰が使用されたが、反応性が悪く炭酸ガス吸収能力が乏しいので、塩化カルシウム粒と

ソーダアスベストの組み合わせが考案され、それらが標準的なものとして世界的に普及した。

しかし、塩化カルシウムの平衡水蒸気分圧は、本来ソーダアスベストより大きいので、両者の平衡を取るために33%の湿度を含むソーダアスベストを調整する必要があるなど、測定前に困難な準備を行わなければならなかった^[2]。当時の夏期の環境では室温が38℃以上と高温多湿になることが多く、今でこそ室温調整が可能であるが、益々不平衡となり得ることが容易に想定でき、測定前に平衡を取り戻すことや維持することが不可能だったといえる。三井^[3]は、塩化カルシウムの代わりに欧米でかなり使用されていたアンヒドロンを自製して利用することで夏期においても何ら障害なく良好な分析結果が得られることを報告した。

ソーダアスベストについては、5~10%の水を含む水酸化ナトリウム粒と生石灰の混合物で構成されているが、有害物質であるアスベストなので現在は無害なケイ酸マグネシウムに置き換わり、ソーダタルクという名称になっている。

こうした背景の下、有機微量元素分析ではアンヒドロンとソーダタルクの吸収剤を専用の吸収管に充填することで良好な結果が期待できるようになった。しかし、ソーダタルクは二酸化炭素を吸収すると膨潤するので、水分含量が多くなるにつれ潰れる形となり、キャリアガスが流れない可能性が生じる。分析者にとって詰まったではなく、詰まりかけが判りづらく分析に影響があるため、気密性に留意しつつ、通気阻害の対策を検討した。

3. 方法

設備機器は、ジェイ・サイエンス・ラボ社^[4]製JM10を使用し、内径約 $\phi 13\text{mm} \times 170\text{mm}$ の専

用炭酸ガス吸収管にソーダタルクおよびアンヒドロン^[5]を充填する。ソーダタルク粒は、6～10メッシュでガラスビーズが混合された高流量型を使用しているが、充填の際にφ3mm程度のビニールパイプを出来るだけソーダタルク粒子径に近い長さで内部に追加した。アンヒドロンは詰め過ぎないように充填する(図1)。



図1 炭酸ガス吸収管

分析は、検量線作成に用いるアンチピリン2.5mgを50回燃焼させた。ガラスビーズが混合されたソーダタルク粒とビニールパイプを追加したガラスビーズを含むソーダタルク粒の炭酸ガス吸収管をそれぞれ作製し、ベースラインの確認を行った。

気密性については、吸収管の先端部が少しでも損傷するとガス漏れに繋がり、ゴムパッキンでも補うことができない。吸収剤の交換時は、吸収管の先端部を拡大鏡で必ず確認している。また、吸収管の洗浄は粗方取り出した後、残りは水に漬け置きし、傷つきにくい洗浄ブラシを用いた。

4. 結果

ガラスビーズが混合されたソーダタルク粒の吸収管は、一定の値を示しているものの測定が進むにつれ、ベースの安定性が乱れることがあった(図2)。一方、ガラスビーズとビニールパイプを混合したソーダタルク粒の場合は終始一定の値を示しており、50回程度の燃焼では何ら問題なく安定したベースが示唆された(図3)。

ソーダタルク粒は、二酸化炭素の吸収によって膨潤し、色も黒から白へ変色していく。これまでのように入口の先端部だけが白く変色しているのではなく、全体的に少し変色した。

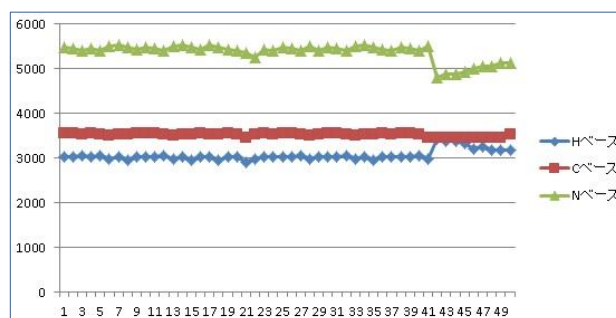


図2 各ベースシグナル(ガラスビーズ入りソーダタルク粒)

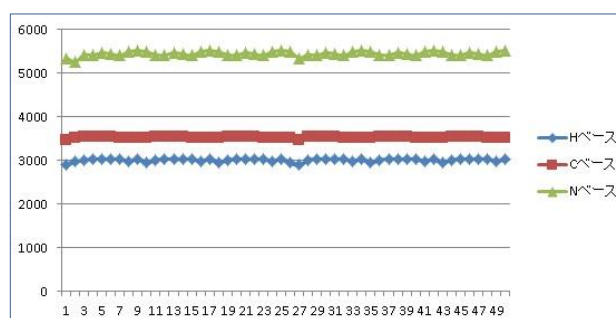


図3 各ベースシグナル(ビニールパイプおよびガラスビーズ入りソーダタルク粒)

5. まとめ

有機微量元素分析の設備機器のように、吸収管が検出器の流路に組み込まれたものは、ソーダタルク粒が膨潤すると炭酸ガス吸収管の両端は圧力差が発生しやすい。その対策として、ガラスビーズに加えビニールパイプを混ぜることでキャリアガスの通気が保たれることが確認できた。すなわち、一度に多数の試料を分析する際に有効であり、ベースの安定性に寄与できることが分かった。

引用文献

- [1] Pregl, Die quantitative Organischen Microanalyse, 1909
- [2] 穂積啓一郎, 炭素微量分析の改良に関する研究, 1955
- [3] 三井哲夫, 化学の領域, Vol.5, 1951
- [4] 株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ
<http://www.j-sl.com/>
- [5] キシダ化学, 総合カタログ, 2015～2017